

Bindi, Stewart, Kobayashi & Rindfuss, LLP  
703/205-2000  
11/20/02 et al.  
Filed: 07 October, 2002  
USN: 101629,408  
Case No.: 1403-0256 P

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月20日

出願番号  
Application Number: 特願2002-370471

[ST. 10/C]: [JP2002-370471]

出願人  
Applicant(s): 住友ゴム工業株式会社  
住友化学工業株式会社

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】 特許願  
【整理番号】 JP-13753  
【提出日】 平成14年12月20日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 B60C 1/00  
【発明の名称】 空気入りタイヤ  
【請求項の数】 4  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内  
【氏名】 村岡 清繁  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内  
【氏名】 八木 則子  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内  
【氏名】 西岡 和幸  
【特許出願人】  
【識別番号】 000183233  
【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

**【代理人】**

【識別番号】 100065226

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100098257

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 佐木 啓二

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【包括委任状番号】 9300342

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム成分として、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよび炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物からなる群から選ばれた少なくとも1種類のブチル系ゴム60～100重量%、および、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴムおよびスチレンーイソプレンーブタジエンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のジエン系ゴム0～40重量%を含むゴム組成物からなるインナーライナー層の内面側に、アンカーコート層を介して、平均粒径5μm以下、平均アスペクト比50～5000の無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤ。

【請求項2】 前記無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開する膨潤性をもつ粘土鉱物で、前記樹脂がポリビニルアルコールまたは多糖類からなる高水素結合性樹脂であり、前記ガスバリアー層において前記無機層状化合物および前記樹脂が体積比5/95～90/10で混合されてなる請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】 前記無機層状化合物を溶媒に膨潤・へき開した状態で樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながらインナーライナー層の内面側に塗布したのち、溶媒を系から除去することによって、前記ガスバリアー層が得られる請求項1または2記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】 前記ガスバリアー層の厚さが0.5mm以下である請求項3記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気入りタイヤに関し、詳細には、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤに関する。

【0002】

**【従来の技術】**

空気入りタイヤは、タイヤ内部に空気を入れることで荷重を支えたり、乗り心地性能などの各種特性を発現したりできる。そのためにも、タイヤ内の空気圧を保持することは、非常に重要である。

**【0003】**

そのため、通常、空気入りタイヤの内面には、たとえばブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどのような空気透過性の低いゴムからなるインナーライナー層が設けられている。

**【0004】**

一方、燃費の低減は、自動車における大きな技術課題の一つであり、この一環として空気入りタイヤの軽量化に対する要求も益々強いものになっている。

**【0005】**

これらの要求を満たすために、空気透過性がさらに低減されたインナーライナーの開発が急務である。このようなインナーライナー用のゴム組成物ができれば、インナーライナー層を薄肉化することができ、タイヤの軽量化を図ることができる。

**【0006】**

空気入りタイヤのインナーライナーとして、ブチルゴムなどの空気透過性の低いゴムに代えて種々の材料を用いる技術が提案されている。たとえば、特許文献1には、タイヤの内面に空気透過性のさらに低いポリ塩化ビニリデン、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの合成樹脂の溶液または分散液を塗布することが開示されている。しかしながら、この文献に開示の技術は、空気入りタイヤ内部のゴム層と合成樹脂層との接着性に問題があり、またインナーライナーが耐湿性に劣るという欠点がある。

**【0007】**

特許文献2には、タイヤ内面をハロゲン化処理し、その上にメトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリウレタンとポリ塩化ビニリデンの混合物、ポリウレタンとポリフッ化ビニリデンの混合物のポリマー皮膜を形成することが開示されている。

### 【0008】

また、特許文献3には、メトキシメチル化ナイロンの薄膜をインナーライナー層とする空気入りタイヤが開示されており、詳細には、グリーンタイヤ内面または加硫後のタイヤ内面にメトキシメチル化ナイロンの溶液またはエマルジョンを散布または塗布することが開示されている。しかしながら、これらの文献に開示されている技術は、薄膜の耐水性が劣るという欠点に加え、膜厚の均一性を保持することが困難であるという欠点を有している。

### 【0009】

特許文献4には、ポリ塩化ビニリデンフィルムまたはエチレンビニルアルコール共重合体フィルムからなる空気透過性の低い層と、ポリオレフィン系フィルム、脂肪族ポリアミドフィルムまたはポリウレタンフィルムからなる接着層を有した薄膜をタイヤの空気透過防止層として使用している例がある。しかしながら、この系では空気透過性の低い層が柔軟性に欠け、タイヤ走行時の材料伸縮に薄膜が追従できず、亀裂を発生することがあった。

### 【0010】

特許文献5には、炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムにカーボンブラック、可塑剤および加硫剤を含む組成物をインナーライナーに使用することが提案されている。しかしながら、かかるインナーライナーでは空気透過性の低減が不充分で、さらなるタイヤの軽量化は適当でない。

### 【0011】

そのほか、特許文献6～10などに示されるポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂およびイミド系樹脂とエラストマーを混合または動的架橋させたゴム組成物をインナーライナーに用いることが提案されている。しかし、これらのゴム組成物では、タイヤ成型、加硫などの加工時に、ほかのゴム材料の伸縮に追従するのが非常に困難であることや、走行時にも亀裂が発生することがあった。

### 【0012】

#### 【特許文献1】

特公昭 47-31761号公報

【特許文献 2】

特開平 5-330397号公報

【特許文献 3】

特開平 5-318618号公報

【特許文献 4】

特開平 6-40207号公報

【特許文献 5】

特表平 5-508435号公報

【特許文献 6】

特開平 8-259741号公報

【特許文献 7】

特開平 11-199713号公報

【特許文献 8】

特開 2000-63572号公報

【特許文献 9】

特開 2000-159936号公報

【特許文献 10】

特開 2000-160024号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

前述のとおり、空気透過性の低い組成物をインナーライナーに用いる種々の提案がなされているが、いまだ実用化されるにはいたっていない。したがって、本発明の目的は、内圧保持性が大幅に改善された空気入りタイヤを提供することにある。すなわち、本発明は、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

前記、諸問題を改善すべく鋭意検討した結果、特定の粒径およびアスペクト比

を有する無機層状化合物と樹脂からなるガスバリアー層を、アンカーコート層を介して特定のゴム成分からなるインナーライナー層の内面側に積層させることで、空気入りタイヤの空気透過性が大幅に低減されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

#### 【0015】

すなわち、本発明は、ゴム成分として、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよび炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物からなる群から選ばれた少なくとも1種類のブチル系ゴム60～100重量%、および、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴムおよびスチレン-イソプレン-ブタジエンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のジエン系ゴム0～40重量%を含むゴム組成物からなるインナーライナー層の内面側に、アンカーコート層を介して、平均粒径5μm以下、平均アスペクト比50～500の無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤに関する。

#### 【0016】

前記無機層状化合物は、溶媒に膨潤・へき開する膨潤性をもつ粘土鉱物で、前記樹脂は、ポリビニルアルコールまたは多糖類からなる高水素結合性樹脂であり、前記ガスバリアー層において、前記無機層状化合物および前記樹脂は、体積比5／95～90／10で混合されてなることが好ましい。

#### 【0017】

前記無機層状化合物を溶媒に膨潤・へき開した状態で樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながらインナーライナー層の内面側に塗布したのち、溶媒を系から除去することによって、前記ガスバリアー層が得られることが好ましい。

#### 【0018】

また、前記ガスバリアー層の厚さは、0.5mm以下であることが好ましい。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の空気入りタイヤは、ブチル系ゴムを含むゴム組成物からなるインナ-

ライナー層の内面側に、アンカーコート層を介してガスバリアー層を有する。

#### 【0020】

前記インナーライナー層におけるゴム組成物は、ゴム成分としてブチル系ゴムが、ゴム成分中に60～100重量%、好ましくは70～100重量%含有されてなる。ブチル系ゴムのゴム成分中に占める比率が60重量%未満では、空気透過性が充分に低減されない。これらの比率は、空気透過性の低いブチル系ゴムを主成分（海層）として存在させ得る比率より高い。

#### 【0021】

前記ブチル系ゴムは、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）および炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物からなる群から選ばれたゴムが、1種類または2種類以上含まれる。ハロゲン化ブチルゴムおよびハロゲン化物におけるハロゲンとしては、好ましくは塩素または臭素があげられる。

#### 【0022】

これらのブチル系ゴムの中でも、下層との接着性がとくに優れている点から、X-IIRまたは炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物が好ましく、なかでも炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物がさらに好ましい。

#### 【0023】

前記ゴム成分において、前記ブチル系ゴム以外のゴム成分としては、ジエン系ゴムがあげられる。ジエン系ゴムは、ゴム成分中に0～40重量%、好ましくは0～30重量%含有される。ジエン系ゴムのゴム成分中に占める比率が40重量%をこえると、前記ブチル系ゴムの含有率が低くなり、その結果、空気透過性が充分に低減されない。

#### 【0024】

前記ジエン系ゴムには、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）およびスチレン-イソプレン-ブタジエンゴム（SIBR）からなる群から選ばれたゴムが1種類また

は2種類以上含まれる。なかでも強度が高い点で、NRが好ましい。

### 【0025】

本発明の空気入りタイヤにおけるインナーライナー層には、前記ゴム成分のほかに、タイヤ用ゴム配合に用いられる一般的な添加剤、たとえば、カーボンブラック、 $nM \cdot xSiOy \cdot zH_2O$ （ここでnは1～5の整数を表わし、MはAl、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも1つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表わし、xは0～10の整数を表わし、yは2～5の整数を表わし、zは0～10の整数を表わす。）で表わされるシリカなどの無機粉体や炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、クレー、タルク、酸化マグネシウム、そのほか薬品オイルなどの可塑剤、粘着付与剤、硫黄、亜鉛華などの架橋剤、加硫促進剤、架橋助剤などを適宜配合できる。

### 【0026】

本発明の空気入りタイヤは、前記インナーライナー層の内面側に前記アンカーコートの層が塗布されている。アンカーコート層の厚さは、0.1～500μmであることが好ましく、とくに好ましくは0.5～100μmである。アンカーコート層の厚さが0.1μm未満では、充分な接着力が得られない傾向があり、500μmを超えると、アンカーコート層での剥離が起こる傾向がある。

### 【0027】

前記アンカーコート層は、インナーライナー層と、無機層状化合物および樹脂を含むガスバリアー層との間の層であり、インナーライナー層とガスバリアー層とを接着する。したがって、アンカーコート層は、インナーライナー層とガスバリアー層とのあいだに積層される。積層方法はとくに限定されないが、アンカーコート剤を溶媒に溶解したアンカーコート剤溶液によるコーティング法が好ましい。

### 【0028】

前記アンカーコート剤としては、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、アルキルチタネート系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤およびポリウレタン系アンカーコート剤からなる群から選ばれた少なくとも1種類が

好ましい。なかでも、ゴムとの接着性が優れている点からポリウレタン系アンカーコート剤が好ましい。

### 【0029】

前記ポリウレタン系アンカーコート剤は、イソシアネート化合物と活性水素化合物とから調製される。

### 【0030】

前記イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、4, 4' -メチレンビスシクロヘキシリイソシアネート（H12MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）などがあげられる。

### 【0031】

前記活性水素化合物は、イソシアネート化合物と結合する官能基を有するものであればよく、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンなどの低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、ポリカプロラクトン、ジオール／二塩基酸からのポリエステルなどのポリエステルポリオールなどがあげられる。

### 【0032】

前記活性水素化合物のなかでも、低分子量ポリオールが好ましく、とくに低分子量ジオールが好ましい。かかるジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどがあげられる。前記二塩基酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などがあげられる。そのほかのポリオールとしては、ひまし油、液状ポリブタジエン、エポキシ樹脂、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール、ネオプ

レン（登録商標）などの活性水素化合物があげられる。

#### 【0033】

イソシアネート化合物と活性水素化合物との混合比は、とくに限定されないが、イソシアネート基と活性水素基、たとえば-OH, -NH, -COOHとの当量関係を考慮し、混合比を決定するのが好ましい。たとえば、イソシアネート基のモル数（AN）と活性水素化合物の活性水素基のモル数（BN）との比R（R = AN / BN）は、接着強度の観点から0.001以上が好ましく、粘着性とブロッキングの観点から10以下が好ましい。このモル数の比Rは、0.01~1の範囲内であることがさらに好ましい。イソシアネート基および活性水素基の各モル数は、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRにより定量することができる。

#### 【0034】

また、アンカーコート剤溶液における溶剤は主として有機溶媒であり、アルコール類、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、これらの混合溶媒があげられる。

#### 【0035】

本発明の空気入りタイヤは、前記アンカーコート層を介して無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層が積層されてなる。ガスバリアー層とは、空気透過性が低い層のことであり、タイヤの空気透過性を低減し得る。

#### 【0036】

本発明におけるガスバリアー層に用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機化合物であり、平均粒径が5μm以下、平均アスペクト比が50~5000のものであれば、とくに限定されない。

#### 【0037】

前記無機層状化合物の平均粒径は、5μm以下であり、好ましくは1μm以下である。平均粒径が5μmよりも大きいと、タイヤ製造時における加工性が低下し、さらに空気透過性も低減されない。ここで、平均粒径とは、無機層状化合物の長径の平均値をいう。

### 【0038】

前記無機層状化合物の平均アスペクト比は50～5000であり、空気透過性を低減させる効果がとくに優れている点から、好ましくは200～3000である。平均アスペクト比が50未満であれば空気透過性の低下が不充分となり、5000よりも大きいものは技術的に難しく、経済的にも高価なものとなる。ここで、平均アスペクト比とは、無機層状化合物の長径の厚さに対する比の平均値をいう。

### 【0039】

前記無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物）、カルコゲン化物、粘土鉱物などがあげられる。

### 【0040】

大きなアスペクト比を有する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。これらの中でも膨潤性をもつ粘土鉱物が好ましい。粘土鉱物は、シリカの4面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの4面体層がアルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。前者としては、カオリナイト族、アンチゴライト族類をあげることができる。後者としては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などをあげができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフェライト、モンモリロナイト、ヘクトサイト、テトラシリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などをあげができる。なかでも、コストと分散性から、テトラシリックマイカが好ましい。

### 【0041】

前記無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、とくに限定されないが、たとえば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソ

プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどがあげられ、水やメタノールなどのアルコール類が好ましい。

#### 【0042】

本発明におけるガスバリアー層に用いられる樹脂は、とくに限定されないが、たとえばポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類などがあげられる。好ましい例としては、樹脂単位重量当たりの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20～60%、とくには30～50%の割合を満たす高水素結合性樹脂があげられる。水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20%未満では、充分な無機層状化合物の分散性が得られない傾向があり、60%を超えると、ガスバリアー層形成後の樹脂の耐水性が劣る傾向がある。

#### 【0043】

高水素結合性樹脂の水素結合性基としては、水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などがあげられる。イオン性基としては、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、リン酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などがあげられる。なかでも好ましい水素結合性基またはイオン性基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基があげられる。

#### 【0044】

前記高水素結合性樹脂の具体例としては、たとえば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール分率が41モル%以上のエチレンービニルアルコール共重合体、ヒドロキシメチセルロース、ヒドロキシエチセルロース、カルボキシメチセルロース、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、セルロースなどのような多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリベンゼンスルホン酸、ポリベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、そのアンモニウム塩ポリビニルチオール、ポリグリセリンなどがあげられる。

### 【0045】

前記高水素結合性樹脂のなかでも、バリア性の点から、ポリビニルアルコールまたは多糖類が好ましい。ここでいうポリビニルアルコールとは、酢酸ビニル共重合体の酢酸エステル部分を加水分解して得られるものであり、正確には、ビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったものである。ここで、ケン化の割合は、モル百分率で70%以上が好ましく、とくに85%以上のものがさらに好ましい。また、重合度は100～5000が好ましい。

### 【0046】

ここでいう多糖類とは、種々の单糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサンなどがあげられる。

### 【0047】

前記樹脂を溶液として使用する場合、その溶媒はとくに限定されないが、たとえば水、アルコール類、ジメチルホルムアミド、アセトンなどがあげられ、加工性や安全性を考えると、水、アルコール類が好ましい。

### 【0048】

本発明において用いられる前記無機層状化合物と前記樹脂の組成比（体積比）は、5/95～90/10であることが好ましく、とくに好ましくは5/95～50/50である。無機層状化合物の体積分率が5/95より小さい場合には、空気透過性の低下が充分でなく、90/10より大きい場合には製膜性が良好でない。

### 【0049】

本発明の空気入りタイヤは、前記インナーライナー層の内面側に、前記無機層状化合物と樹脂よりなるガスバリアー層がフィルム状に積層されたものである。無機層状化合物と樹脂よりなる組成物の配合方法は、とくに限定されないが、たとえば、樹脂または樹脂を溶解させた溶液と、無機層状化合物をあらかじめ膨潤

・へき開させた分散液とを混合する方法、無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加する方法、また、樹脂と無機層状化合物を熱混練りする方法などがあげられる。とりわけ大きなアスペクト比を有する無機層状化合物を含む組成物を得る方法としては、前二者が好ましい。

#### 【0050】

本発明において用いられるガスバリアー層を、インナーライナー層の内面側などの基材に積層する方法は、とくに限定されないが、ガスバリアー層塗工液を基材表面に塗布したのち、乾燥することで溶媒を系から除去し、熱処理を行なうコーティング法や、ガスバリアー層を基材に後からラミネートする方法などがあげられる。なかでも、加工性という点から、コーティング法が好ましい。コーティング法によるガスバリアー層の厚さは、0.5 mm以下であることが好ましく、とくには0.5～100 μmであることが好ましい。ガスバリアー層の厚さが0.5 mmよりも厚いと、タイヤ走行時の変形によりガスバリアー層が割れる傾向がある。また、0.5 μmよりも薄いと、空気透過性が低減される効果が少ない傾向にある。

#### 【0051】

また、基材にコーティングする方法としては、タイヤ生カバー状態でインナーライナー層の内面側に塗工液を塗布する方法と、加硫した後のタイヤに塗工液を塗布する方法が用いられる。

#### 【0052】

本発明の空気入りタイヤは、加工性、生産性が低下されることなく、空気透過性が大幅に低減され得る。なぜなら、インナーライナー層の内面側に、アンカーコート層を介して大きなアスペクト比を有する無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を積層することにより、無機層状化合物がインナーライナー層の内面側で充分に分散した状態で積層されているからである。

#### 【0053】

また、本発明の空気入りタイヤは、ガスバリアー層が薄膜であるため、タイヤ走行時の材料伸縮にガスバリアー層が充分に追従でき、亀裂を発生するおそれもない。

**【0054】****【実施例】**

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例および比較例で使用されたゴム組成物には、以下の各材料を用いた。

**【0055】****(材料)**

N R : テックビーハング社製の RSS # 3

B r - I I R : エクソンブロモブチル 2255

G P F : 東海カーボン（株）製のシーストV

レジン : エッソ製の E S C O R E Z 1102

オイルA : (株) ジャパンエナジー製の JOMO プロセス X 140

オイルB : 昭和シェル石油（株）製のマシン油 22

ステアリン酸 : 日本油脂（株）製のステアリン酸

亜鉛華 : 三井金属鉱業（株）製の亜鉛華 1号

硫黄 : 鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤 N S : 大内新興化学工業（株）製のノクセラー N S (N-t e r t -ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)

加硫促進剤 D M : 大内新興科学工業（株）製のノクセラー D M

**【0056】****(ゴム組成物およびタイヤの加工方法)**

表1に示す配合処方にしたがい、硫黄、亜鉛華および加硫促進剤以外の配合剤を B R 型バンパリーで混練りしてマスターバッチを作製したのち、8インチロールにてマスターバッチと硫黄、亜鉛華、加硫促進剤を混練りして各種供試ゴム組成物（ゴム配合 A ~ E）を得た。これらの配合物を 170℃で 15 分間プレス加硫をして加硫物を作製し、または、これらの配合物を空気入りタイヤのインナーライナー層に使用して、通常の方法により各タイヤを作製した。

**【0057】****(ガスバリアー層塗工液の作製方法)**

・ガスバリアー層塗工液 1

合成マイカ（テトラシリックマイカ（Na-Ts）；トピー工業（株）製）をイオン交換水に0.65重量%となるように分散させ、これを無機層状化合物分散液（A液）とした。この合成マイカ（Na-Ts）の平均粒径は977nmで、平均アスペクト比は1043であった。また、ポリビニルアルコール（PVA210；（株）クラレ製、樹脂単位重量当たりの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率：38%、ケン化度：88.5%、重合度：1000）をイオン交換水に0.325重量%になるように溶解させ、これを樹脂溶液（B液）とした。A液とB液とをそれぞれの固体成分比（体積比）が無機層状化合物／樹脂=3/7となるように混合し、これをガスバリアー層塗工液1とした。

**【0058】**

・ガスバリアー層塗工液 2

ガスバリアー層塗工液1に用いられたものと同様のポリビニルアルコール（PVA210；（株）クラレ製）をイオン交換水に0.325重量%になるように溶解させ、これをガスバリアー層塗工液2とした。

**【0059】**

試験例1～15（ゴム組成物での評価）

（製膜方法）

表2に示すとおり、前記各種加硫ゴム組成物（ゴム配合A～E）の上に、ポリウレタン系アンカーコート剤（アドコートAD335A/CAT10L=15/1（重量比）；東洋モートン（株）製）をコーティング後、前記各種ガスバリアー層塗工液をキャスト製膜後、100°Cで10分間熱処理を行なった。これらの処理で得られる膜厚は、アンカーコート層が約1μm、ガスバリアー層が約2μmであった。これらについて、以下に示す特性の評価を行なった。なお、各試験例においてガスバリアー層塗工液1を製膜した場合は「1」で、ガスバリアー層塗工液2を製膜した場合は「2」で、表2中のガスバリアー層配合に表わした。

**【0060】**

（空気透過性評価）

JIS K7126「プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方

法（A法）」に準じて、試験気体を空気（窒素：酸素=8：2）、試験温度を25℃にて、空気透過係数を測定した。数値が低いほど空気透過性が低減されている。結果を表2に示す。

### 【0061】

実施例1～2および比較例1～2（タイヤでの評価）

(製膜方法)

試験例2、11、13および14において、それぞれ選択したゴム配合をインナーライナー層に用いて195/65R14 タイヤを作製し、加硫した。

### 【0062】

加硫後のタイヤのインナーライナー層の内面側に、所定のスプレーガンを用いて、前記アンカーコート剤、ついで各試験例で使用したガスバリアー層塗工液を塗布し乾燥させた。その後、100℃で10分間熱処理を行なった。これらの処理で得られる膜厚は、アンカーコート層が約1μm、ガスバリアー層が約2μmであった。これらについて、以下に示す特性の評価を行なった。

### 【0063】

(内圧低下率評価)

前記タイヤについて、初期内圧200kPa、無負荷条件にて室温25℃で3ヶ月間放置して、測定間隔4日毎に圧力を測定した。経過日数t、初期圧力P<sub>0</sub>および経過日数tにおける測定圧力P<sub>t</sub>として、

$$\text{関数: } P_t / P_0 = \exp(-\alpha t)$$

に回帰してα値を求めた。得られたαおよびt=30を下式に代入し、βを得た。

$$\beta = \{1 - \exp(-\alpha t)\} \times 100$$

### 【0064】

このβ値を1ヶ月当たりの内圧低下率（%/月）とした。結果を表3に示す。

### 【0065】

【表1】

表 1

| ゴム配合        |             | A   | B   | C   | D   | E   |
|-------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 配合<br>(重量部) | NR          | 100 | 70  | 40  | 20  | —   |
|             | B r - I I R | —   | 30  | 60  | 80  | 100 |
|             | G P F       | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
|             | レジン         | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
|             | オイルA        | 10  | 10  | 10  | —   | —   |
|             | オイルB        | —   | —   | —   | 10  | 10  |
|             | ステアリン酸      | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
|             | 亜鉛華         | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
|             | 硫黄          | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0.5 | 0.5 |
|             | 加硫促進剤N S    | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
|             | 加硫促進剤D M    | —   | —   | —   | 1   | 1   |

【0066】

【表2】

表 2

| 試験例   | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8 | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|
| ゴム配合  | A  | A  | A  | B  | B  | C  | C  | C | D  | D  | D  | E  | E  | E  |    |
| ガスバリアー層配合   | -  | 1  | 2  | -  | 1  | 2  | -  | 1 | 2  | -  | 1  | 2  | -  | 1  | 2  |
| 空気透過係数<br>( $\times 10^{-11}$ cc·cm $^2$ ·sec·cmHg) | 41 | 23 | 38 | 20 | 12 | 18 | 13 | 7 | 11 | 11 | 6  | 10 | 10 | 5  | 9  |

【0067】

## 【表3】

表 3

|  | 比較例1 | 実施例1 | 比較例2 | 実施例2 |
|--|------|------|------|------|
| 試験例  | 2    | 11   | 13   | 14   |
| 空気透過係数<br>( $\times 10^{-11}$ cc·cm/cm <sup>2</sup> ·sec·cmHg) | 23   | 6    | 10   | 5    |
| 内圧低下率 (%/月)  | 3.1  | 1.8  | 2.3  | 1.7  |

## 【0068】

本発明のゴム配合および／またはガスバリアー層配合を使用しなかった試験例1～7、9、10、12、13および15では、ゴム組成物の空気透過係数が高く、好ましくなかった。

## 【0069】

一方、ゴム配合C～Eおよびガスバリアー層塗工液1を使用した試験例8、11および14では、空気透過係数が低く、優れた結果が得られた。

## 【0070】

また、本発明のゴム配合および／またはガスバリアー層配合を使用しなかった比較例1および2では、タイヤの内圧低下率が高く、好ましくなかった。

## 【0071】

一方、実施例1および2では、内圧低下率が低く、優れた結果が得られた。

## 【0072】

## 【発明の効果】

本発明によれば、インナーライナー層の内面側に、アンカーコート層を介して空気透過性を大幅に低減し得るガスバリアー層を積層させることで、亀裂を発生させることなく、内圧保持性が大幅に改善された空気入りタイヤ、すなわち、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤを得ることができる。また、空気透過性が大幅に低減されるため、その分だけインナーライナー層を薄肉化することができ、タイヤの軽量化、ひいては低燃費化が達成され得る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 ゴム成分として、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよび炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物からなる群から選ばれた少なくとも1種類のブチル系ゴム60～100重量%を含むゴム組成物からなるインナーライナー層の内面側に、アンカーコート層を介して平均粒径5μm以下、平均アスペクト比50～5000の無機層状化合物および樹脂からなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2002-370471

出願人履歴情報

識別番号 [000183233]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号  
氏 名 住友ゴム工業株式会社
2. 変更年月日 1994年 8月17日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号  
氏 名 住友ゴム工業株式会社

特願 2002-370471

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社